

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-094169  
(43)Date of publication of application : 07.04.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/02  
H01M 10/40

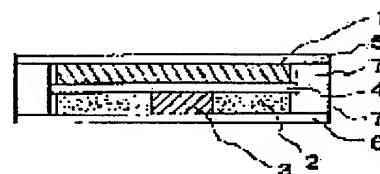
(21)Application number : 05-257734 (71)Applicant : YUASA CORP  
(22)Date of filing : 20.09.1993 (72)Inventor : YOSHIHISA HIROYOSHI  
NODA TOMOHIKO  
KURIYAMA KAZUYA  
INAMASU TOKUO

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prevent a drop in function by employing a negative electrode where a sub-active material having nobler discharge potential than a main active material is used, for a negative electrode made of Li or a main active material capable of storing and releasing Li, and realizing the capability of predicting the exhaust of capacity via the maintenance of negative electrode capacity at such level as equal to or less than positive electrode capacity.

**CONSTITUTION:** A positive electrode 1 having MnO<sub>2</sub> as an active material is made of 85 pts.wt. of MnO<sub>2</sub>, 10 pts.wt. of carbon black and 5 pts.wt. of binder resin, and laid on the stainless steel foil of a package as a positive electrode current collector in common. A Li foil 2 as a negative electrode active material, and a LiAl alloy 3 as a sub-active material are stacked on a negative electrode current collector 6 made of stainless steel foil. The sub-active material 3 is provided, so as to occupy a part of area occupied by a negative electrode. A separator 4 is impregnated with a LiClO<sub>4</sub>-PC (propylene carbonate) electrolyte. In addition, a sealing material 7 made of denatured polypropylene is heated and fused onto current collectors 5 and 6. In this case, a ratio of the area of the negative electrode occupied by the active material 3



is approximately 20%. The potential of the sub-active material 3 is approximately 0.4V nobler than that of Li as the main active material. Also, the potential of the material 3 after discharge is approximately equal to the potential of the positive electrode 1 after discharge. Further, the capacity of both positive and negative electrode is kept equal.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-94169

(43) 公開日 平成7年(1995)4月7日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	D			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-257734

(22) 出願日 平成5年(1993)9月20日

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション  
大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 吉久 洋悦

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内

(72) 発明者 野田 智彦

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内

(72) 発明者 栗山 和哉

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内

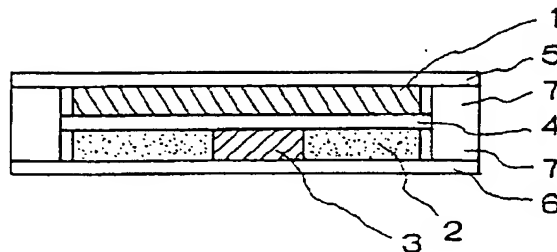
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【目的】 容量の尽きるのが予知できる機能を持っていること、及び過放電しても性能低下の無い電池を提供することを目的とする。

【構成】 Li又はLiを吸蔵放出可能な主活物質から成る負極に、該主活物質より貴な放電電位を有する副活物質を配置した負極を用い、且つ負極容量が正極容量と等しいか又は小さいことを特徴とする非水電解質電池とすることにより、上記目的を達成できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Li又はLiを吸蔵放出可能な主活物質から成る負極に、該主活物質より貴な放電電位を有する副活物質を配置した負極を用い、且つ負極容量が正極容量と等しいか又は小さいことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 副活物質が、Li合金、炭素質材料又は遷移金属のカルコゲン化合物または酸化物であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 副活物質の放電末の電位が、正極の放電末の電位と比べて等しいか、又は貴であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解質を用いるリチウム電池に関するもので、詳しくは放電末期に電池電圧を変化させて残りの容量の少ない事を表示する機能を持たせた電池に関するものである。また過放電しても電氣的特性が劣下しない電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化に伴い、高エネルギー密度を有する電池が求められており、かかる要求に応えるべくリチウムを負極に用いた非水電解質電池が実用化されている。しかしながら、従来のリチウム電池に於いては、電池電圧が容量が尽きる迄平坦であり、実使用に際して何時容量が尽きるのか分からない欠点があった。本発明は、かかる従来電池の欠点を解消せんとするもので、放電末期に電池電圧が低い放電の領域を持たせる事により、残りの容量の少ない事を表示する機能を持たせたものである。

【0003】前記問題点を解決する手段として、従来正極に主活物質より卑な放電電位を有する副活物質を正極に添加する方法が提案されている。しかし、この方法では、二次電池に於いて過放電された場合、正極の可逆性が失われるため、その後の充放電が出来なくなると言う問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】現在実用化されている電池では、第1に実際の使用に際して容量が何時尽きるのかが分からず、使用中に電池の容量が尽き、予期しない時に機器が動作を停止したり、メモリーが消失してしまうという事故につながった。第2に二次電池を過放電すると、その後の充放電が不能になるという欠点があった。本発明は、前記従来電池の問題点を解決せんとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、LiまたはLiの吸蔵放出可能な主活物質から成る負極に、それより貴な放電電位を有する副活物質を配置することにより前記問題点を解決せんとするものである。副活物質として

は、例えばLiが主活物質の場合にはLi合金、カーボン、WO<sub>3</sub>などの酸化物が使用でき、Li合金やカーボンが主活物質の場合にはそれより貴な電位を有するカーボンや酸化物が使用できる。副活物質の配置の仕方は、負極が占める面積の一部に配置するか、主活物質と積層する、または主活物質に混合する方法がある。

【0006】

【作用】副活物質の電位が貴なため、放電すると、まず電位の卑な主活物質が放電し次いで副活物質が放電する。放電が主活物質から副活物質に移行した後は、電池の電圧は主活物質と副活物質の電位差分だけ低くなる。電圧の低下によって残りの容量が少しかつていくことが知られる。又副活物質に正極の放電終止電位より貴な電位を有するものをしようすることにより、過放電されても正極がダメージを受けるのを防ぐことができる。従って後の性能が低下することが無い。

【0007】

【実施例】以下実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

（実施例1）図1は本発明の一実施例を示す電池の断面図である。1は二酸化マンガンを主活物質とする正極で、二酸化マンガンの重量部と導電材のカーボンブラック10重量部、バインダー樹脂5重量部から成る正極集電体兼パッケージのSUS箔上に配置されている。2は負極の主活物質であるLi箔、3は不極の副活物質であるLi-A1合金である。副活物質3は、負極の占める面積の1部を占める形で配置されている。6は負極集電体兼パッケージのSUS箔である。4はセパレータでLiC1O<sub>4</sub>-PC（プロピレンカーボネイト）系電解液が含浸されている。7は変性PP（ポリプロピレン）から成る封口材で、集電体5及び6に加熱融着されている。前記副活物質3が負極に占める面積の比率は、約20%とした。前記副活物質Li-A1合金の電位は、主活物質のLiより約0.4ボルト貴である。また、副活物質の放電末の電位は正極の放電末の電位とほぼ等しかった。正極と負極の容量を等しくした。

【0008】（実施例2）図2は本発明の一実施例を示す電池の断面図で、負極集電体6の上に副活物質のLi-A1合金が配置され、そのうえに主活物質のLi箔が積層されている。負極の厚みに占める副活物質Li-A1合金箔の厚みの比率は、約10%とした。負極以外の電池の構成と構造は、実施例1と同じにした。正極と負極の容量を等しくした。

【0009】（実施例3）図2に於て、1は二酸化マンガンを主活物質とする正極で、実施例1と同じく導電材のカーボンブラック及びバインダー樹脂が混合されている。2はLi-A1合金から成る負極の主活物質でその上にLiを吸蔵させたカーボン粉末から成る副活物質層3が積層されている。該カーボン粉末は石炭ピッチを約

1000°Cで加熱処理をして炭化させたもので、これに電気化学的な手法でLiをドーブしたものである。Liのドーブ量は、カーボン1グラム当り約50ミリグラムとした。負極に占める副活物質層の厚みの比率は、約10%とした。正極及び負極以外の電池の構成及び構造は実施例1に同じとした。副活物質のカーボン粉末の電位は、主活物質Li-A1合金のそれより平均で約0.2ボルト貴で、放電末では正極の電位より約0.3ボルト貴である。負極の容量を正極の95%とした。

【0010】(実施例4)図2において負極の主活物質2に天然黒鉛を用い、副活物質3に実施例3と同じ石炭ピッチを1000°Cで加熱処理して炭化したカーボンを用いた。その他は実施例3と同じとした。負極の厚みに占める副活物質層の比率を約10%とした。副活物質のカーボン粉末の電位は、主活物質の天然黒鉛又は高黒鉛化ピッチ系カーボンのそれより約0.3ボルト貴であり、放電末では正極の電位より約0.3ボルト貴である。負極の容量を正極の95%とした。

【0011】(実施例5)図2に於て負極の主活物質2にLi-A1合金を用い、副活物質3にLiをインターカレートした遷移金属の酸化物の1種Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用いた。負極の厚みに占める副活物質層の比率は約10%とした。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>へのLiのインターカレートの量は約80mAh/gとした。その他は実施例3と同じとした。副活物質の電位は、主活物質のそれより約0.9ボルト貴であり、放電末の電位は主活物質のそれより約0.1ボルト貴であった。正極と負極の容量を等しくした。

【0012】(実施例6)図2に於て負極の主活物質2に前記天然黒鉛を用いた。副活物質3にLiをインターカレートした遷移金属ノカルコゲン化合物の1種であるTiS<sub>2</sub>を用いた。TiS<sub>2</sub>へのLiのインターカレートの量は約200mAh/gとした。その他は実施例3と同じとした。負極の厚みに占める副活物質層の比率は約10%とした。副活物質の電位は主活物質のそれより約1.8ボルト貴であり、放電末の電位は正極のそれより約0.3ボルト貴であった。負極の容量を正極の95%とした。

【0013】(実施例7)図2に於て負極の主活物質2に前記天然黒鉛を用いた。副活物質3にパイロポリマーの1種であるポリアセンにLiをドーブしたものをを用いた。Liのドーブ量は約300mAh/gとした。その

他は実施例3と同じとした。負極の厚みに占める副活物質層の比率を約10%とした。副活物質の電位は主活物質のそれより約0.4ボルト貴であり、放電末の電位は正極のそれより約0.5ボルト貴であった。負極の容量を正極の95%とした。

【0014】(比較例1)図3は1比較例を示す電池の断面図である。図3に於て1はMnO<sub>2</sub>を主活物質とする正極、2はLi箔から成る負極である。3はセパレータでLiClO<sub>4</sub>-PC系の電解液が含まれている。4はSUS箔から成る正極集電体兼パッケージで、5はSUS箔から成る負極集電体兼パッケージである。6は変性PPから成る封口材で正、負極集電体4及び5に加熱融着されている。負極の容量を正極の2倍とした。

【0015】(比較例2)図3に於て負極2をLi-A1合金とした。その他は比較例1と同じとした。負極の容量を正極の110%とした。

【0016】(比較例3)図3に於て負極2をLiをドーブした天然黒鉛を用いた。Liのドーブ量は約300mAh/gとした。その他は比較例1と同じとした。負極の容量を正極の110%とした。

【0017】(比較例4)Liをドーブした天然黒鉛の充填量を比較例3の86%とにした。このときの負極の容量は、正極の95%であった。

【0018】図4は前記本発明に係る実施例1~7の電池の放電カーブを示した図である。図に示した如く、何れの電池も放電末期になると、電池電圧の低い領域があり、この領域まで放電が進むと残りの容量が少なくなったことをしめす。図5は比較例1~4の電池の放電カーブを示した図である。図に示した如く放電末期に電池の容量が尽きると同時に電池電圧が急激に低下し、電圧の低い領域がない。

【0019】図4、図5両者を比較すると、本発明に係る電池では電池電圧が低下した時点で使用者が残りの容量が少なくなったことを知ることができるのに対し、比較例では電池の容量が尽きことを予知することができない。従って予期せぬ時に機器の作動が停止したりメモリーの消失につながったりする。表1は本発明に係る実施例1~7と比較例1~3および比較例4の電池を0ボルトまで放電した後、充放電した時の性能を比較した結果を示したものである。

【0020】

表 1

	放電持続時間 (h)	
	過放電前	0 V迄過放電後
実施例 1	9 8	9 7
実施例 2	1 0 0	9 9
実施例 3	9 1	9 1
実施例 4	8 2	8 2
実施例 5	9 7	9 7
実施例 6	9 3	9 3
実施例 7	7 8	7 8
比較例 1	1 0 0	0
比較例 2	8 6	1 2
比較例 3	9 3	2 3
比較例 4	7 8	7 6

【0021】表1に示した如く本発明に係る電池では0ボルトまで放電してもその後の性能に低下が認められないのに対し、比較例では充放電が不能になっている。この差は、0ボルト迄放電した時には正極と負極が同じ電位になるが、本発明に係る電池においては副活物質の放電末の電位が正極の電位と比較して等しいかまたは貴であるため、正極が過放電になるのを防止するのに対し、従来の電池では正極が過放電してしまい充放電の可逆性がなくなる為である。比較例4では負極の容量を正極より小さくしている為0ボルトまで放電しても容量低下は認められない。しかし前記の如く放電後半に低い電圧を示さず、残存容量を表示する機能を持たない欠点がある。

【0022】前記、実施例のなかで天然黒鉛に代えて人造黒鉛や2500℃以上の温度で加熱処理をした高黒鉛化ピッチ系カーボンを用いても同様の効果が得られた。またLi-A1合金に代えて他のLi合金例えばLi-Pb、Li-Sn等の合金を用いても実施例と同様の効果がえられた。

【0023】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明に係る電池は、容量の尽きるのが予知できる機能を持っていること、及び過放電しても性能低下の無い電池を提供するので、工業的価値の極めて高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質電池の構成例を示す概略断面図である。

【図2】本発明に係る非水電解質電池の構成例を示す概略断面図である。

【図3】比較例の非水電解質電池の構成例を示す概略断面図である。

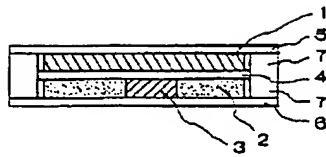
40 【図4】本発明に係る非水電解質電池の放電曲線を示す図である。

【図5】比較例の非水電解質電池の放電曲線を示す図である。

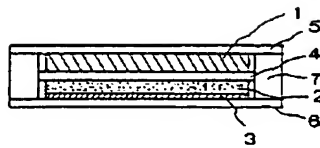
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極主活物質層
- 3 負極副活物質層
- 4 セパレータ

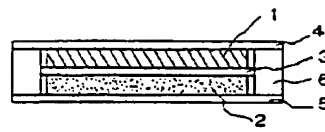
【図1】



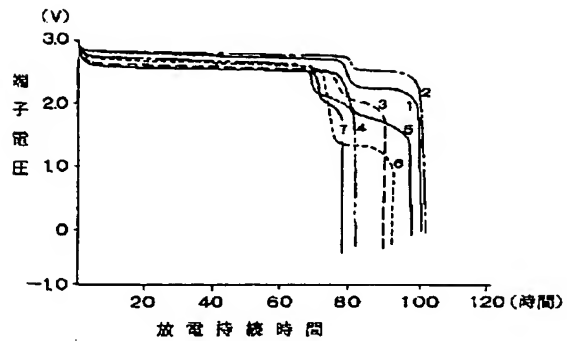
【図2】



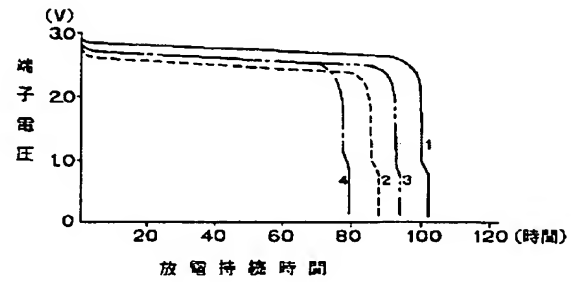
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 稲益 徳雄  
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内